

KONSOLIDIERUNGSMITTEL UND DESSEN VERWENDUNG ZUR  
KONSOLIDIERUNG VON FORMKÖRPERN UND GEOLOGISCHEN  
FORMATIONEN AUS PORÖSEN ODER PARTIKULÄREN MATERIALIEN

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zum Konsolidieren von Formkörpern und geologischen Formationen aus porösen oder partikulären Materialien.

Die Herstellung von Kompositwerkstoffen aus partikulären Systemen mit geeigneten Bindemitteln ist insbesondere dann schwierig, wenn die Kompositwerkstoffe im Vergleich zur bindemittelfreien Schüttung nicht nennenswert an Porosität einbüßen sollen. So lassen sich z. B. mit organischen Polymerbindemitteln poröse Komposite herstellen, jedoch zeigt sich, dass es kaum möglich ist, die ursprüngliche Porosität aufrecht zu erhalten. Bei reduziertem Bindemiteleinsatz gelingt es zwar poröse Systeme herzustellen, aufgrund der Eigenschaft der organischen Polymere in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln aufzuquellen oder in Lösung zu gehen, sind solche Komposite jedoch für viele Anwendungen, insbesondere bei höheren Temperaturen und in Umgebung organischer Flüssigkeiten, nicht geeignet.

Die Verwendung von rein anorganischen Bindemitteln, die z. B. über den Sol-Gel Prozess zugänglich sind, führt zwar zu einer Bindung, bei der im Formkörper eine entsprechende Porosität aufrecht erhalten wird, jedoch ist das gebundene System sehr spröde, brüchig und gegenüber mechanischen Belastungen wie Scherbelastungen oder starken Druckbelastungen nicht ausreichend widerstandsfähig.

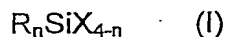
Ein Spezialgebiet der Konsolidierung von partikulären Materialien ist die Erdölförderung, bei der Bohrlöcher oft in nicht-konsolidierte geologische Formationen vorgetrieben werden. Insbesondere bei der Off-shore-Förderung handelt es sich hierbei um sandhaltige geologische Formationen, die konsolidiert werden müssen, um ein Eindringen von Sand und anderer Gesteinspartikel in das Bohrloch mit damit verbundener Beschädigung der Förderanlagen und Verunreinigung des geförderten Erdöls zu vermeiden. Zur Konsolidierung von derartigen Sandlagerstätten wird herkömmlich ein dreistufiges Verfahren angewandt. Zunächst wird über eine Sonde ein Kunstharzbindemittel injiziert, worauf man dieses durch Injektion eines Aktivierungssystem abbindet. In einem dritten Schritt wird ein System zum Steuern

der Permeabilität und zum Verdrängen von überschüssigem Harzbindemittel eingespritzt.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Konsolidierungsmittel für Formkörper und geologische Formationen aus porösen oder partikulären Materialien, z. B. sandhaltige geologische Formationen, bereitzustellen, das eine gute Bindefestigkeit bei ausreichender Flexibilität und nicht wesentlich reduzierter Porosität ergibt und seine Bindeeigenschaften auch bei verunreinigten partikulären Materialien, insbesondere auch bei nicht entfetteten oder ölhaltigen Partikeln bewahrt.

Gegenstand der Erfindung ist Konsolidierungsmittel für Formkörper und geologische Formationen aus porösen oder partikulären Materialien, enthaltend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von

(a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Gruppen oder Hydroxygruppen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, hat; und gegebenenfalls

(b) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)



worin die Reste X die vorstehende Bedeutung haben.

Geeignete Beispiele für hydrolytisch abspaltbare Gruppen X sind Wasserstoff, Halogen (F, Cl, Br oder I, insbesondere Cl oder Br), Alkoxy (z.B. C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-, i-, sek.- oder tert.-Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Alkaryloxy, z.B. Benzoyloxy, Acyloxy (z.B. C<sub>1-6</sub>-Acyloxy, vorzugsweise C<sub>1-4</sub>-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. C<sub>2-7</sub>-Alkylcarbonyl wie Acetyl). Ebenfalls geeignet sind NH<sub>2</sub>,

mit Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mono- oder disubstituiertes Amino, wobei Beispiele für die Alkyl-, Aryl und/oder Aralkylreste die nachstehend für R angegebenen sind, Amido wie Benzamido oder Aldoxim- oder Ketoximgruppen. Zwei oder drei Gruppen X können auch miteinander verbunden sein, z.B. bei Si-Polyolkomplexen mit Glycol, Glycerin oder Brenzcatechin. Die genannten Gruppen können gegebenenfalls Substituenten, wie Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Epoxy, enthalten.

Bevorzugte hydrolytisch abspaltbare Reste X sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolytisch abspaltbare Reste sind C<sub>2-4</sub>-Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxy.

Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind z.B. Alkyl (z.B. C<sub>1-20</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl), Alkenyl (z.B. C<sub>2-20</sub>-Alkenyl, insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkenyl, wie Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (z.B. C<sub>2-20</sub>-Alkynyl, insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkynyl, wie Ethinyl oder Propargyl), Aryl (insbesondere C<sub>6-10</sub>-Aryl, wie Phenyl und Naphthyl) und entsprechende Aralkyl- und Alkarylgruppen, wie Toly und Benzyl, und cyclische C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- und -Alkenylgruppen, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Die Reste R können übliche Substituenten aufweisen, bei denen es sich um funktionelle Gruppen handeln kann, über die nach Bedarf auch eine Vernetzung des Kondensats über organische Gruppen möglich ist. Übliche Substituenten sind z.B. Halogen (z.B. Chlor oder Fluor), Epoxid (z.B. Glycidyl oder Glycidyloxy), Hydroxy, Ether, Ester, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Anilino, Amid, Carboxy, Alkenyl, Alkynyl, Acryl, Acryloxy, Methacryl, Methacryloxy, Mercapto, Cyano, Alkoxy, Isocyanato, Aldehyd, Keto, Alkylcarbonyl, Säureanhydrid und Phosphorsäure. Diese Substituenten sind über zweiwertige Brückengruppen, insbesondere Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die Brückengruppen enthalten z. B. 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Die genannten zweiwertigen Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten einwertigen Alkyl-, Alkenyl- oder



Die Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Zur Herstellung des Konsolidierungsmittels werden vorzugsweise mindestens 30 Mol-%, bevorzugter mindestens 45 Mol-% und insbesondere mindestens 55 Mol-% Organosilane der Formel (I) mit mindestens einer hydrolytisch nicht abspaltbaren Gruppe verwendet. Der Rest sind hydrolysierbare Verbindungen, insbesondere die hydrolysierbaren Silane der Formel (II), die keine hydrolytisch nicht abspaltbaren Gruppen aufweisen. Für die Berechnung von Mengenverhältnissen werden unter hydrolysierbaren Verbindungen bzw. Silanen allgemein die monomeren Verbindungen verstanden. Wenn wie nachstehend erläutert bereits vorkondensierte Verbindungen (Dimere usw.) als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, ist auf die entsprechenden Monomere umzurechnen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Konsolidierungsmittel unter Verwendung eines Alkylsilans wie Methyltriethoxysilan (MTEOS), eines Arylsilans wie Phenyltriethoxysilan und eines Orthokieselsäureesters wie Tetraethoxysilan (TEOS) hergestellt.

Gegebenenfalls können für die Herstellung des Konsolidierungsmittels auch hydrolysierbare Metallverbindungen von Elementen, die von Si verschieden sind, verwendet werden. Diese können bis zu 50 Mol-% der hydrolysierbaren Silanverbindungen (II) ersetzen. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Metallverbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin M ein Metall der Hauptgruppen I bis VIII oder der Nebengruppen II bis VIII des Periodensystems der Elemente ist, X wie in Formel (I) definiert ist, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und a der Wertigkeit des Elements entspricht.

Beispiele für derartige Metallverbindungen sind Verbindungen von glas- oder keramikbildenden Elementen, insbesondere Verbindungen mindestens eines

Elements M aus den Hauptgruppen III bis V und/oder den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise handelt es sich dabei um hydrolysierbare Verbindungen von Al, B, Sn, Ti, Zr, V oder Zn, insbesondere solche von Al, Ti oder Zr, oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Elemente. Ebenfalls einsetzbar sind z. B. hydrolysierbare Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z.B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems (z.B. Mn, Cr, Fe und Ni). Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthaniden können verwendet werden.

Bevorzugte Metallverbindungen sind z. B. die Alkoxide von Na, K, Al, Zr und Ti. Geeignete hydrolysierbare Metallverbindungen sind z. B.  $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-\text{sek.}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{2-ethylhexoxy})_4$ , sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen, wie z.B.  $\beta$ -Diketon- und (Meth)acrylreste, Natriumethanolat, Kaliumacetat, Borsäure,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ .

Die Hydrolysate oder Vorkondensate des Konsolidierungsmittels werden aus den Silanen bzw. hydrolysierbaren Verbindungen durch Hydrolyse und Kondensation erhalten. Unter Hydrolysaten oder Vorkondensaten werden dabei insbesondere hydrolysierte bzw. zumindest teilweise kondensierte Verbindungen der hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen verstanden. Statt der hydrolysierbaren Monomerverbindungen können auch bereits vorkondensierte Verbindungen eingesetzt werden. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können z.B. geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (z.B. Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Die Hydrolysate oder Vorkondensate werden vorzugsweise durch Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten. Beim Sol-Gel-Verfahren werden die hydrolysierbaren Verbindungen mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von sauren oder basischen Katalyse, hydrolysiert und zumindest teilweise kondensiert, Vorzugsweise erfolgt die

Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart saurer Kondensationskatalysatoren (z.B. Salzsäure, Phosphorsäure oder Ameisensäure) bei einem pH-Wert von vorzugsweise 1 bis 3. Das sich bildende Sol kann durch geeignete Parameter, z.B. Kondensationsgrad, Lösungsmittel oder pH-Wert, auf die für das Konsolidierungsmittel gewünschte Viskosität eingestellt werden.

Weitere Einzelheiten des Sol-Gel-Verfahrens sind z.B. bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) beschrieben.

Für die Hydrolyse und Kondensation können stöchiometrische Wassermengen, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden. Vorzugsweise wird eine unterstöchiometrische Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, angewandt. Die zur Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,9, und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen. Oft werden besonders gute Ergebnisse mit weniger als 0,5 Mol Wasser, insbesondere 0,35 bis 0,45 Mol Wasser, pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen erzielt.

Vor der Anwendung kann das Konsolidierungsmittel durch Zusatz einer weiteren Wassermenge aktiviert werden.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel liegt gewöhnlich partikelfrei als Lösung oder Emulsion vor. Es kann herkömmliche Additive enthalten, z. B. Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole ( $C_1$ - $C_8$ -Alkohole), wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Isopropanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkoholen, Amide, wie Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Sulfoxide, Sulfone oder Butylglycol und deren Gemische. Bevorzugt werden Wasser und Alkohole verwendet. Es können auch hochsiedende Lösungsmittel eingesetzt werden; z.B. Polyether wie Triethylenglycol, Diethylenglycoldiethylether und Tetraethylenglycoldimethylether. In manchen Fällen

finden auch andere Lösungsmittel Verwendung, z.B. Leichtparaffine (Petrolether, Alkane und Cycloalkane), Aromaten, Heteroaromaten und halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Andere herkömmliche Additive sind z. B. Farbstoffe, Pigmente, Viskositätsregulatoren und Tenside. Für die Herstellung von Emulsionen des Konsolidierungsmittels können die bei Siliconemulsionen üblichen stabilisierenden Emulgatoren wie z. B. Tween® 80 und Brij® 30 herangezogen werden.

Zur Herstellung von konsolidierten Formkörpern kann man entweder das Konsolidierungsmittel mit einem zu konsolidierenden partikulären Material vermengen oder das zu konsolidierende Material mit dem Konsolidierungsmittel beschichten. Die eigentliche Konsolidierung (Härtung) kann z. B. thermisch durch Zufuhr von Wärme erfolgen. Eine andere Art der Härtung ist die Zufuhr von Kondensationskatalysatoren, die eine Vernetzung der anorganisch vernetzbaren SiOH-Gruppen oder Metall-OH-Gruppen unter Bildung eines anorganischen Netzwerkes bewirken. Hierfür geeignete Kondensationskatalysatoren sind z. B. Basen, aber auch Fluoridionen oder Alkoxide von rasch reagierenden Metallen wie z. B. Titanalkoholate, Zinnalkoholate oder Zirkonalkoholate. Bei Verwendung von Ausgangsverbindungen mit polymerisierbaren oder polykondensierbaren Gruppen wie z. B. Methacryloxygruppen oder Epoxidgruppen kann der Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsprozess durch Zugabe thermischer Initiatoren oder Radikalstarter initiiert werden.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel eignet sich zum Konsolidieren beliebiger anorganischer Feststoffe von Pulver-, Granulat-, Pellet-, Faser- oder ähnlicher partikulärer Form. Dabei kann sich z. B. um sub- $\mu\text{m}$  große Partikel handeln oder auch um Partikel im mm-Bereich und darüber. Andere einsetzbare Festkörper sind z. B. Mikrohohlglaskugeln oder Fasern wie sie z.B. zur Herstellung von Bremsbelägen angewandt werden. Es kommen sowohl natürliche Materialien, die z. B. mineralischer Natur sein können, als auch Metalle oder z. B. künstlich hergestellte Formkörper aus Feinstmetallpulvern, aus keramischen Pulvern, aus Glas oder aus Kombinationen von beiden wie z. B. Glaskeramik oder Cermets in Frage.



Eine besondere Art von konsolidierten Formkörpern sind die bei der Off-shore-Erdölförderung angewandten sogenannten „Proppants“, d.h. Pellets, die in Kanäle der ölführenden geologischen Formation eingebracht werden, um diese freizuhalten und die Förderleistung zu stabilisieren.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel kann mit Vorteil bei der Erdölförderung, insbesondere der Off-shore-Förderung, angewandt werden, indem man das Konsolidierungsmittel in die ölführende geologische Formation infiltriert oder injiziert und das Konsolidierungsmittel thermisch, durch Zufuhr von Kondensationskatalysatoren und/oder Polymerisationsinitiatoren härtet.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel ermöglicht aufgrund seiner chemischen Konstitution eine schnelle und wirksame Verfestigung der ölführenden, meist sandhaltigen geologischen Formationen. In diesem Zusammenhang hat sich der Einsatz von Phenylsilanalkoxiden besonders bewährt. Dies beruht vermutlich darauf, dass diese Verbindungen aufgrund der sterischen Hinderung der Phenylgruppe und der elektronischen Effekte nicht rasch abreagierbare OH-Gruppen aufweisen, die sich besonders gut mit der Oberfläche von anorganischen Materialien verbinden. Weiter wurde gefunden, dass sich solche Systeme auch besonders gut für ölverschmutzte Partikel eignen, da das Konsolidierungsmittel die Ölschicht auf der anorganischen Oberfläche unterwandern und ablösen kann, wodurch Brückenbindungen zwischen benachbarten Granulatteilchen ermöglicht werden. Letzteres hat den zusätzlichen Effekt, dass solche Systeme auch dazu geeignet sind, Fette und Öle von anorganischen Oberflächen abzulösen und z. B. den Austrag solcher Substanzen aus den Zwickeln von Sandschüttungen oder auch geologischen Formationen zu verbessern. Es gelingt somit, Bindungsprozesse in ölhaltigen Sanden zu realisieren und solche Sande von Öl zu reinigen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

### Beispiel 1

Herstellung eines partikelfreien Konsolidierungsmittels zur Verfestigung ölhaltiger Sande

13,75 g Methyltriethoxysilan (MTEOS) und 64,33 g Tetraethoxysilan (TEOS) werden gemischt und unter starkem Rühren mit 22,15 g deionisiertem Wasser und 0,22 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch ein Temperaturmaximum von 73°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 58°C wird eine weitere Silanmischung bestehend aus 22,1 g Phenyltriethoxysilan, 49,1 g MTEOS und 19,1 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit 0,25 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Vor der Verarbeitung werden dem Konsolidierungsmittel 5 Gew.% Wasser zur Aktivierung zugesetzt. Das aktivierte Konsolidierungsmittel kann zur Verfestigung ölhaltiger Sande verwendet werden. Dazu wird beispielsweise 100 g Sand H33 mit 10 g einer Öl/Grundwasser (Gewichtsverhältnis 8:2) enthaltenden Mischung homogen vermischt, dem so vorbehandelten Sand werden anschließend 12 g aktiviertes Konsolidierungsmittel zugesetzt und homogen verteilt. Nach Abdampfen des Ethanols wird die erhaltende Mischung in eine Form gepackt, an einer Presse verdichtet und bei 150°C über Nacht ausgehärtet. Die erhaltenden Formkörper zeigen Druckfestigkeiten im Bereich von 2,3 MPa sowie nach 4-stündiger Extraktion des Öls mit Toluol und Trocknung bei 120°C über Nacht eine Porosität zwischen 36 und 40%.

### Beispiel 2

Herstellung eines partikelfreien Konsolidierungsmittels zur Verfestigung von Sand

13,75 g MTEOS und 64,33 g TEOS werden gemischt und unter starkem Rühren mit 22,15 g deionisiertem Wasser und 0,22 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch

ein Temperaturmaximum von 73°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 58°C wird eine weitere Silanmischung bestehend aus 22,1 g Phenyltriethoxysilan, 49,1 g MTEOS und 19,1 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit 0,25 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Vor der Verarbeitung werden dem Konsolidierungsmittel 5 Gew.% Wasser zur Aktivierung zugesetzt. Dieses aktivierte Konsolidierungsmittel kann zur Verfestigung von Sand verwendet werden. Dazu werden beispielsweise zu 100 g Sand 12 g aktiviertes Konsolidierungsmittel zugesetzt und homogen vermischt. Nach Abdampfen des Ethanols wird die erhaltene Mischung in eine Form gepackt, an einer Presse verdichtet und bei 150°C über Nacht ausgehärtet.

### **Beispiel 3**

Herstellung eines partikelfreien Konsolidierungsmittels zur Verfestigung von Granulaten

13,75 g MTEOS und 64,33 g TEOS werden gemischt und unter starkem Rühren mit 22,15 g deionisiertem Wasser und 0,22 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch ein Temperaturmaximum von 73°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 58°C wird eine weitere Silanmischung bestehend aus 22,1 g Phenyltriethoxysilan, 49,1 g MTEOS und 19,1 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit 0,25 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Vor der Verarbeitung werden dem Konsolidierungsmittel 5 Gew.% Wasser zur Aktivierung zugesetzt. Dieses aktivierte Konsolidierungsmittel kann zur Verfestigung von Granulat verwendet werden. Dazu werden zu 100 g Granulat 12 g aktiviertes Konsolidierungsmittel zugesetzt und homogen vermischt. Nach Abdampfen des Ethanols wird die erhaltene Mischung in eine Form gepackt, an einer Presse verdichtet und bei 150°C über Nacht ausgehärtet.

**Beispiel 4**

Herstellung eines partikelfreien Konsolidierungsmittels zur Verfestigung von ölhaltigen Granulaten

13,75 g MTEOS und 64,33 g TEOS werden gemischt und unter starkem Rühren mit 22,15 g deionisiertem Wasser und 0,22 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch ein Temperaturmaximum von 73°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 58°C wird eine weitere Silanmischung bestehend aus 22,1 g Phenyltriethoxysilan, 49,1 g MTEOS und 19,1 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit 0,25 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Vor der Verarbeitung werden dem Konsolidierungsmittel 5 Gew.% Wasser zur Aktivierung zugesetzt. Dieses aktivierte Konsolidierungsmittel kann zur Verfestigung von ölhaltigen Granulaten verwendet werden. Dazu werden 100 g des Granulats mit 10 g einer Öl/Grundwasser (Gewichtsverhältnis 8:2) enthaltenden Mischung homogen vermischt. Dem so vorbehandelten Granulat werden anschließend 15 g aktiviertes Konsolidierungsmittel zugesetzt und homogen verteilt. Nach Abdampfen des Ethanols wird die erhaltene Mischung in eine Form gepackt, an einer Presse verdichtet und bei 150°C über Nacht ausgehärtet.

**Beispiel 5**

Herstellung eines Beschichtungsmediums zur Veränderung des Benetzungsverhaltens von porösen Sandsteinen gegenüber Öl

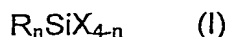
a) 236 g des Konsolidierungsmittelansatzes aus Beispiel 1 werden durch Zugabe von 5 Gew.% Wasser auf einen  $R_{OR}$ -Wert (Mol Wasser pro Mol hydrolysierbarer Gruppe) von 0,6 eingestellt. Nach 5 min Rühren wird dem Ansatz 7,45 g 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS) zugesetzt. Der Ansatz wird für weitere

30 Minuten gerührt und anschließend durch Zugabe von 0,31 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Zur Verwendung als benetzungsregulierendes Konsolidierungsmittel für poröse Sandsteine werden 100 g des Ansatzes mit 220 g Diethylenglycolmonoethylether verdünnt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Konsolidierungsmittel für Formkörper und geologische Formationen aus porösen oder partikulären Materialien, enthaltend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von
- (a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Gruppen oder Hydroxygruppen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat; und gegebenenfalls

- (b) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)



worin die Reste X die vorstehende Bedeutung haben.

2. Konsolidierungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von (a1) einem Alkylsilan, (a2) einem Arylsilan und (b) einem Orthokieselsäureester.
3. Konsolidierungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrolysat oder Vorkondensat in Gegenwart einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (III)



hergestellt worden ist, worin M ein Metall der Hauptgruppen I bis VIII oder der Nebengruppen II bis VIII des Periodensystems der Elemente ist, X wie in Formel (I) definiert ist, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und a der Wertigkeit des Elements entspricht.

4. Konsolidierungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Sol-Gel-Verfahren mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, hergestellt worden ist.
5. Konsolidierungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es vor der Anwendung durch Zusatz einer Wassermenge aktiviert worden ist.
6. Konsolidierungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es als Lösung oder Emulsion vorliegt.
7. Verfahren zur Herstellung von konsolidierten Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einem zu konsolidierenden porösen oder partikulären Material vermischt oder das zu konsolidierende Material mit dem Konsolidierungsmittel beschichtet und das Konsolidierungsmittel härtet.
8. Konsolidierte Formkörper, erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 7.
9. Verfahren zur Konsolidierung von porösen oder partikulären geologischen Formationen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in die geologische Formation infiltriert oder injiziert und das Konsolidierungsmittel härtet.
10. Verfahren zur Konsolidierung von geologischen Formationen, dadurch gekennzeichnet, dass man in Kanäle innerhalb der geologischen Formation konsolidierte Formkörper nach Anspruch 8 einbringt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PC 77EP2005/000871

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

E21B43/02 C09D183/04 C09K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

E21B C09K C09D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 075 962 A (PÜHRINGER) 6 April 1983 (1983-04-06) page 3, line 21 - line 22; example 4 -----	1,2,4-8
X	US 2001/024719 A1 (LEWIS) 27 September 2001 (2001-09-27) example 1 -----	1,2,4-6
A	US 4 417 623 A (ANTHONY) 29 November 1983 (1983-11-29) claims 1,3 -----	1
X	EP 0 273 867 A (RICHARD KAUFMANN & CO) 6 July 1988 (1988-07-06) page 2; claims 1,9,10 -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 December 2005

Date of mailing of the international search report

19/01/2006

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J.C.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/000871

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0075962	A	06-04-1983	NONE	
US 2001024719	A1	27-09-2001	NONE	
US 4417623	A	29-11-1983	NONE	
EP 0273867	A	06-07-1988	DE 3781391 D1 JP 2509268 B2 JP 63265885 A	01-10-1992 19-06-1996 02-11-1988

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/000871

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
E21B43/02 C09D183/04 C09K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
E21B C09K C09D C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 075 962 A (PÜHRINGER) 6. April 1983 (1983-04-06) Seite 3, Zeile 21 - Zeile 22; Beispiel 4	1,2,4-8
X	US 2001/024719 A1 (LEWIS) 27. September 2001 (2001-09-27) Beispiel 1	1,2,4-6
A	US 4 417 623 A (ANTHONY) 29. November 1983 (1983-11-29) Ansprüche 1,3	1
X	EP 0 273 867 A (RICHARD KAUFMANN & CO) 6. Juli 1988 (1988-07-06) Seite 2; Ansprüche 1,9,10	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Dezember 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/01/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lentz, J.C.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/000871

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0075962	A	06-04-1983	KEINE		
US 2001024719	A1	27-09-2001	KEINE		
US 4417623	A	29-11-1983	KEINE		
EP 0273867	A	06-07-1988	DE	3781391 D1	01-10-1992
			JP	2509268 B2	19-06-1996
			JP	63265885 A	02-11-1988